

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-290484
(43)Date of publication of application : 17.10.2000

(51)Int.CI. C08L 67/02
C08K 13/02
//(C08K 13/02
C08K 3:02
C08K 5:3467
C08K 3:38)

(21)Application number : 11-101102 (71)Applicant : KANEBO LTD
KANEBO SYNTHETIC FIBERS LTD
(22)Date of filing : 08.04.1999 (72)Inventor : KUWABARA SUUKI
TOMITA HITOSHI
HONMA TOSHIO
YAMAMOTO MASAKI

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION AND MOLDING PRODUCT COMPRISING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nonhalogen flame-retardant polyester resin composition controlling fire spreading by drip.

SOLUTION: This flame-retardant resin composition is obtained by formulating (A) 100 pts.wt. of a thermoplastic polyester resin with (B) 5-50 pts.wt. of red phosphorus, (C) 5-70 pts.wt. of cyanuric acid and/or its derivative or tetrazole-based compound and (D) 1-50 pts.wt. of a boron-based compound. This molding product is obtained by processing the composition by injection molding, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-290484
(P2000-290484A)

(43)公開日 平成12年10月17日(2000.10.17)

(51)Int.Cl.
C 0 8 L 67/02
C 0 8 K 13/02
// (C 0 8 K 13/02
3:02
5:3467

識別記号

F I
C 0 8 L 67/02
C 0 8 K 13/02

テ-マコ-ト(参考)
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L (全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-101102

(22)出願日 平成11年4月8日(1999.4.8)

(71)出願人 000000952
鐘紡株式会社
東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(71)出願人 596154239
カネボウ合織株式会社
大阪府大阪市北区梅田一丁目2番2号
(72)発明者 桑原 崇喜
山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合織株式会社内
(72)発明者 富田 齊
山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合織株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性樹脂組成物及びそれからなる成形品

(57)【要約】

【課題】ドリップによる延焼を抑えた非ハロゲン難燃ポリエステル樹脂組成物を得る。

【解決手段】(A)熱可塑性ポリエルテル樹脂100重量部に対して、(B)赤リン5~50重量部と(C)シアヌル酸及び/またはその誘導体あるいはテトラゾール系化合物5~70重量部及び(D)ホウ素系化合物1~50重量部を混ぜ合わせて得られた難燃性ポリエステル樹脂組成物、あるいはこの組成物を射出成形などによって加工した成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 热可塑性ポリエスチル樹脂100重量部に対して、(B) 赤リン5～50重量部と(C) シアヌル酸及び／またはその誘導体あるいはテトラゾール系化合物5～70重量部及び(D) ホウ素系化合物1～50重量部を混ぜ合わせて得られた難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 前記成分(C)がメラミンシアヌレートである請求項1に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 前記成分(D)がホウ酸亜鉛である請求項1又は請求項2に記載の難燃樹脂組成物。

【請求項4】 热可塑性ポリエスチル樹脂(A)100重量部に対して、充填剤1～100重量部をさらに配合してなる請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4いずれかに記載の難燃性樹脂組成物からなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性に優れたポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン2, 6ナフタレートなどに代表される熱可塑性ポリエスチル樹脂組成物及び、それを成形してなる成形品に関し、具体的にはモーターのカバーなどのケース部材、トランス部材、コネクター、スイッチ、リレー、コイルボビンなどの電気、電子機器部品、自動車部品、機械部品などの成形品に好適である。

【0002】

【従来の技術】 热可塑性ポリエスチル樹脂は、本質的には可燃性であるため、工業用材料として使用するためには一般的の化学的・物理的特性のバランスがとれていることが必要である。すなわち、安全性、特に難燃性が要求される場合が多い。一般的に熱可塑性ポリエスチル樹脂を難燃化する方法として、ハロゲン系化合物を難燃剤として、さらにはアンチモン化合物を難燃助剤として混合する方法がある。

【0003】 しかしながら、ハロゲン系化合物やアンチモン化合物を用いる組成物は、燃焼時の発煙が非常に多い。また、加工時、ハロゲン化水素ガスを発生し、金型を腐食させるなどの問題がある。特に最近では、環境保護の観点からハロゲン系化合物の使用を抑制する方向に向かいつつある。

【0004】 そこで、非ハロゲン系難燃剤による難燃化の方法が要求されてきている。その方法として、特開昭48-4598号公報に示されるように、赤リンを添加することにより難燃化する方法が知られている。しかし、元素リンである赤リンは吸湿による反応や衝撃に対する安定性が悪く、取り扱いに注意が必要であったが、特開昭51-105996号公報や特公昭54-39200号公報のように熱硬化性樹脂で赤リンを被覆したり、マイクロカプセル化して使用することで改善が試み

られた。また、その他の難燃化方法として、特開平5-78560号、特開平5-287119号、特開平5-295164号、特開平5-339417号公報など赤リンと他の難燃剤とを併用する方法もあり、いずれの樹脂組成物もハロゲン系難燃剤を用いない有用な難燃性樹脂材料ではあるが、高度な難燃効果が不十分であったり、熱可塑性樹脂の優れた機械物性が損なわれるといった問題点を有していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を解決した上、ドリップによる延焼を抑えた非ハロゲン難燃性ポリエスチル樹脂組成物を得ることである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的は、(A) 热可塑性ポリエチル樹脂100重量部に対して、(B) 赤リン5～50重量部と(C) シアヌル酸及び／またはその誘導体あるいはテトラゾール系化合物5～70重量部及び(D) ホウ素系化合物1～50重量部を混ぜ合わせて得られた難燃性ポリエスチル樹脂組成物、あるいはこの組成物を射出成形などによって加工した成形品を用いることによって達成される。また、この組成物にさらに(E) 充填剤を1～100重量部混ぜ合わせた難燃性ポリエスチル樹脂組成物及びその成形品でも同様の効果を達成できる。

【0007】 本発明で用いる(A) 热可塑性ポリエスチル樹脂としては、ジオール(あるいはそのエステル形成性誘導体)とジカルボン酸(あるいはそのエステル形成性誘導体)とのポリエスチルでジオール成分、ジカルボン酸成分とともに、下記化合物をおのおの単独あるいは混合物で使用しても良い。さらにラクトンのごとく1分子中に水酸基とカルボン酸基を有するものを組み合わせても良い。

【0008】 本発明で用いる(A) 热可塑性ポリエスチル樹脂のジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレン1, 2-グリコール、プロピレン1, 3-グリコール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ヘキサン1, 6-ジオール、オクタン1, 8-ジオール、ネオペンチルグリコール、デカン1, 10-ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの脂肪族ジオールを挙げることができる。好適な脂肪族ジオールとしてはエチレングリコール、1, 4-ブタンジオールである。

【0009】 また、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。これらの脂環族ジオールはシスまたはトランス立体配置のいずれか、または両者の混合物として使用できる。好適な脂環族ジオールは1, 4-シクロヘキサンジメタノールである。

【0010】 さらに、レゾルシン、ハイドロキノン、ナ

フタレンジオールなどの芳香族2価フェノール類、分子量400～6000のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールやテトラメチレングリコールなどのポリグリコール類、ビスフェノールAなども挙げることができる。また、上述したジオール成分は、ジ酢酸エステルやジプロピオン酸エステルなどのジエステルであっても良い。

【0011】本発明に用いられる(A)熱可塑性ポリエステル樹脂のジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、テレフタル酸、オルトフタル酸、2, 2' - ビフェニルジカルボン酸、3, 3' - ビフェニルジカルボン酸、4, 4' - ビフェニルジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸や1, 2-ジ(4-カルボキシフェニル)エタンなどの芳香族ジカルボン酸類、アジピン酸、琥珀酸、succinic acid、マロン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族および脂環族ジカルボン酸類などを挙げることができる。また、上記成分はエステル誘導体であっても良く、例えば、メチルやエチルなどのアルキルエステルやフェノールやクレゾールなどのアリールエステルなどを挙げができる。好適なジカルボン酸はテレフタル酸やナフタレンジカルボン酸である。

【0012】本発明に用いられる(A)熱可塑性ポリエステル樹脂としてはこれらのジオール成分とジカルボン酸成分をそれぞれ単独で使用しても良いし、カプロラクトンのように1分子中に水酸基とカルボキシル基を有する化合物を用いても良い。また、2種類以上ジオールあるいはジカルボン酸を組み合わせても良い。得られたポリエステル樹脂は単独で使用しても、組み合わせても良い。具体例としては、ブチレンテレフタレートとダイマー一酸の共重合ポリエステル樹脂が挙げられる。

【0013】この中で、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ブチレンテレフタレートにダイマー酸などを共重合させた共重合ポリエステル樹脂、さらにポリブチレンテレフタレートと共に重合ポリエステル樹脂の混合物が特に好ましい。

【0014】本発明に用いる(B)赤リンの配合量は、(A)熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して5～50重量部、好ましくは5～30重量部である。配合量が5重量部未満では十分な難燃性を付与することができなく、50重量部を超える場合、均一分散が難しくなり成形品の機械特性が低くなるばかりではなく、逆に赤リン自体の熱安定性が低下し難燃性を下げる。

【0015】本発明に用いる(C)シアヌル酸及び/またはその誘導体としては、シアヌル酸、イソシアヌル酸、トリメチルシアヌレート、トリスメチルイソシアヌレート、トリエチルシアヌレート、トリエチルイソシア

ヌレート、トリ(n-プロピル)シアヌレート、トリ(n-プロピル)イソシアヌレート、ジエチルシアヌレート、N, N'-ジエチルイソシアヌレート、メチルシアヌレート、メチルイソシアヌレート等があり、これらとメラミン、尿素などの付加物も含まれる。このうち、難燃効果の点から、好適にはメラミンシアヌレートが用いられる。

【0016】本発明に用いる(C)テトラゾール系化合物の具体例としては、5, 5' - ビスステトラゾール2-アンモニウム、5, 5' - ビスステトラゾール2-アミノグアニジン、5, 5' - ビスステトラゾールピペラジンが例示される。

【0017】(C)シアヌル酸及び/またはその誘導体あるいはテトラゾール系化合物の配合量は、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、5～70重量部、好ましくは5～50重量部である。配合量が5重量部未満では、これらの化合物の配合による難燃効果が十分ではなく、70重量部を超えると成形品の機械特性が低くなるため好ましくない。特に5～50重量部の配合量が難燃性と機械特性のバランスが最も良くなるので好ましい。

【0018】本発明に用いる(D)ホウ素系化合物の具体例としてはオルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸、酸化ホウ素、ホウ酸塩、ホウ酸エステル、フェニルホウ酸、またはボロキシンなどである。このうち、難燃効果と低発煙効果の点から好適にはホウ酸亜鉛が用いられる。

【0019】(D)ホウ素系化合物の配合量は、(A)熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、1～50重量部、好ましくは1～30重量部である。配合量が1重量部未満では難燃効果が不十分であり、50重量部を超えると成形品の機械特性を低下させてしまうばかりでなく、反対に延焼を助長するため、難燃性を低下させてしまう。特に1～30重量部の配合量が難燃性と機械特性のバランスが最も良くなるので好ましい。

【0020】(E)充填剤の配合量は、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、1～100重量部である。充填剤の配合量が1重量部未満では充填剤を配合した効果はなく、100重量部以上を超えると成形品の機械特性が低下するため好ましくない。

【0021】本発明に用いる(E)充填剤の具体例としては、ガラス纖維、ガラスピーブーズ、ガラスフレーク、スチール纖維、炭素纖維、黄銅纖維などが例示される。

【0022】本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、酸化防止剤、熱安定剤、各種エラストマーなどの衝撃改良剤、核剤、可塑剤、離型剤、酸化チタンやカーボンブラック等の顔料、染料等の通常使用される添加剤をさらに添加しても良い。

【0023】本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物の

製造方法は、例えば、熱可塑性ポリエスチル樹脂、赤リン、シアヌル酸及び／またはその誘導体あるいはテトラゾール系化合物、ホウ素系化合物などを各種フィーダー等によって、エクストルーダーに供給、溶融混練する方法が挙げられる。また、赤リンを予め熱可塑性ポリエスチル樹脂に溶融混練して調製したマスターぺレットを用いても良い。

【0024】本発明の難燃性ポリエスチル樹脂組成物は、射出成形、押出成形等で成形することができる。

【0025】本発明の難燃性ポリエスチル樹脂組成物を用いた成形品としては、電気・電子部品などがあり、例えばスイッチ、コネクター、プラグ、モーター部品、ハウジングなどが適している。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、ハロゲン系の難燃剤を用いる事無く優れた難燃性と機械特性を有する難燃性ポリエスチル樹脂組成物、及びその成形品を得ることができる。

【0027】

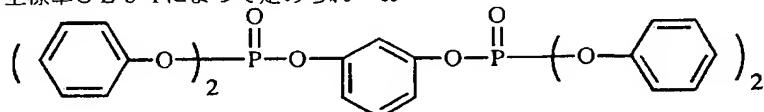
【実施例】以下実施例により本発明を説明するが、これは単なる例示であり、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例中「部」とは「重量部」を示す。かく特性の測定方法は以下の通りである。

【0028】(1) 機械特性

射出成形により得た引張試験片についてはASTM-D 638に従い引張強度を測定した。

【0029】(2) 難燃性

射出成形により得た燃焼試験片(1/16、1/32インチ)についてUnderwriters Laboratories社の安全標準UL94によって定められ



【0035】[実施例3、4、15、16]ポリブチレンテレフタレート樹脂を[表1]に示すように種類および配合を変化させ、実施例1と同様にしてチップ化した。

【0036】実施例1～16より、各種熱可塑性ポリエスチル樹脂に赤リン、シアヌル酸塩またはテトラゾール系化合物、ホウ素系化合物を配合することで、燃焼試験の結果でUL94 V-0に相当する高い難燃性を示した。また、燃焼時の発煙量も少なかった。

【0037】比較例1、3より、赤リンの配合量が少ない場合、難燃性はV-2相当以下に低下する。比較例2より、逆に赤リンの配合量が多い場合、難燃性は逆にV-2相当に低下するばかりでなく、機械特性のバランスも実施例に著しく劣る。

【0038】比較例4より、シアヌル酸塩の配合量が少

ている難燃性を評価した。難燃性レベルはV-0 > V-1 > V-2 > HBの順に低下する。また、このいずれにも属さない結果については「規格外」とした。

【0030】[実施例1、2、5～14、比較例1～8]ポリブチレンテレフタレート樹脂(カネボウ合纖(株)製 PBT124)100重量部に対して、表1に示すように各種の赤リン、シアヌル酸及び／またはその誘導体あるいはテトラゾール系化合物およびホウ素系化合物をエクストルーダーを使用して220～250℃で混練し、ストランドを押出してカッターによりチップ化した。

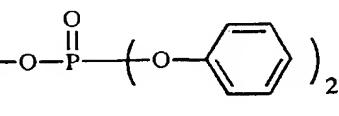
【0031】得られたチップを130℃で4～5時間乾燥後、シリンダー温度235～245℃、金型温度80℃の条件で、ASTM-D 638に規定されている引張試験片、UL94に基づく燃焼試験片を射出成形により調製した。

【0032】各サンプルの組成、難燃性、機械特性の測定結果は表1にまとめて示す。

【0033】また、表中のPBT120とはポリブチレンテレフタレート樹脂(カネボウ合纖(株)製)、P02120とはダイマー酸共重合ポリエスチル樹脂(カネボウ合纖(株)製)、リン酸エスチルとは[化1]で表される縮合リン酸エスチル(旭電化(株)製；アデカスタブPFR)である。又、メラミンシアヌレートはOMV(chemie社製)、ホウ酸亜鉛は富田製薬(株)製2335、ガラス繊維は日本電気硝子(株)製；ECSO3 T-123Hを用いた。

【0034】

【化1】



ない場合、難燃性はV-2相当に低下する。比較例5より、逆にシアヌル酸塩の配合量が多い場合、機械特性のバランスが実施例に比べ明らかに劣る。

【0039】比較例6より、ホウ素系化合物の配合量が少ない場合、難燃性はUL94のV-2相当となり、実施例に比べ劣る。比較例7より、逆にホウ素系化合物の配合量が多い場合、燃焼時間が長くなりUL94のV-0規格を満たすことができず、UL94のV-1～難燃性レベルを低下させる。しかも機械特性は著しく低下した。

【0040】比較例8より、充填剤の配合量が多いと、引張強度、引張伸度ともに低下した。

【0041】

【表1】

| | 組成(重量部) | | | | | | 燃耗性 | | | 機械特性 | |
|-------|------------|------------|--------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-------|-------|---------------|-------------|
| | PET 124 | PET 120 | 赤磷 P02120 | 火薬 火薬 火薬 | 火薬 火薬 火薬 | 火薬 火薬 火薬 | ガラス 繊維 繊維 | 1/16" | 1/32" | 引張強度 (MPa) | 引張伸び (%) |
| 実施例1 | 100 | — | — | 12 | — | 15 | — | 15 | — | V-0相当 | 54 |
| 実施例2 | 100 | — | — | 12 | 12 | 15 | — | 15 | — | V-0相当 | 32 |
| 実施例3 | 50 | — | 50 | 12 | — | 15 | — | 15 | — | V-0相当 | 14 |
| 実施例4 | — | — | 100 | 12 | — | 15 | — | 15 | — | V-0相当 | 40 |
| 実施例5 | 100 | — | — | 12 | — | 15 | — | 15 | — | V-0相当 | 31 |
| 実施例6 | 100 | — | — | 8 | — | 20 | — | 20 | 30 | V-0相当 | 62 |
| 実施例7 | 100 | — | — | 15 | — | 20 | — | 20 | 30 | V-0相当 | 98 |
| 実施例8 | 100 | — | — | 12 | — | 10 | — | 10 | 60 | V-0相当 | 86 |
| 実施例9 | 100 | — | — | 20 | — | 25 | — | 25 | 75 | V-0相当 | 105 |
| 比較例1 | 100 | — | — | 3 | — | 15 | — | 15 | — | V-2相当 | 114 |
| 比較例2 | 100 | — | — | 55 | — | 15 | — | 15 | — | V-2相当 | 62 |
| 比較例3 | 100 | — | — | 3 | — | 20 | — | 20 | 30 | V-0相当 | 30 |
| 実施例10 | 100 | — | — | 15 | — | 45 | — | 20 | 30 | 完全燃焼 | 120 |
| 実施例11 | 100 | — | — | 15 | — | 65 | — | 20 | 30 | V-0相当 | 110 |
| 比較例4 | 100 | — | — | 16 | — | 3 | — | 20 | 30 | V-2相当 | 108 |
| 比較例5 | 100 | — | — | 12 | — | 75 | — | 15 | — | V-0相当 | 70 |
| 実施例12 | 100 | — | — | 15 | — | — | 20 | 20 | 30 | V-0相当 | 8 |
| 実施例13 | 100 | — | — | 15 | — | 20 | — | 35 | 30 | V-0相当 | 30 |
| 実施例14 | 100 | — | — | 12 | — | 15 | — | 45 | — | V-0相当 | 1 |
| 比較例6 | 100 | — | — | 15 | — | 20 | — | 0.1 | — | V-0相当 | 35 |
| 比較例7 | 100 | — | — | 12 | — | 15 | — | 55 | — | V-2相当 | 54 |
| 比較例8 | 100 | — | — | 20 | — | 25 | — | 25 | 120 | V-0相当 | 7 |
| 実施例15 | — | 100 | — | 15 | — | 20 | — | 20 | 30 | V-0相当 | 28 |
| 実施例16 | — | 100 | — | 20 | — | 25 | — | 25 | 75 | V-0相当 | 1 |
| | | | | | | | | | | | 3 |

フロントページの続き

(51) Int.C1.⁷

識別記号

F I

マーク(参考)

C O 8 K 3:38)

(72) 発明者 本間 敏雄

山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合
織株式会社内

(72) 発明者 山本 正樹

山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合
織株式会社内

F ターム(参考) 4J002 CF031 DA056 DK008 EU007

EU187 FD019 FD136 GM00

GN00 GQ00